

DERWENT-ACC-NO: 1995-263880  
DERWENT-WEEK: 199610  
COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Depositing oxide-contg metal or metalloid layer - using cold nitrogen plasma to decompose metal or metalloid alkyl.

INVENTOR: BEN TALEB, A; DESSAUX, O ; GOUDMAND, P ; MUTEL, B ; BEN, T A

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
UNIV LILLE SCI & TECHNOLOGIES	UYLIN
UNIV LILLE SCI & TECHNOLOGIES	UYLIN

PRIORITY-DATA: 1994FR-0000387 (January 14, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
WO 9519456 A1	July 20, 1995	F	019	C23C016/02
NZ 270340 A	January 26, 1996		000	C23C016/18
FR 2715168 A1	July 21, 1995		016	C23C016/18
AU 9515390 A	August 1, 1995		000	C23C016/02

DESIGNATED-STATES: AU CA JP MX NO RU US AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

CITED-DOCUMENTS: 3.Jnl.Ref; GB 2245600 ; JP54032184 ; JP61222534

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
WO 9519456A1	January 13, 1995	1995WO-FR00046	
NZ 270340A	January 16, 1995	1995NZ-0270340	
FR 2715168A1	January 14, 1994	1994FR-0000387	
AU 9515390A	January 13, 1995	1995AU-0015390	
AU 9515390A		WO 9519456	Based on

INT-CL (IPC): B05 D 3/04; C08 J 7/04; C08 J 7/06; C23 C 16/02; C23 C 16/18; C23 C 16/30; C23 C 16/44; C23 C 16/50; C23 C 16/52; H05 H 1/00

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 9519456A  
BASIC-ABSTRACT:

In the deposition of a layer of gp IIb, IIIa, IVa or Va metal or metalloid and its oxide, in which the substrate (14) is pretreated with a deferred cold nitrogen plasma consisting of free nitrogen atoms in a chamber (13), the novelty is that, after substrate pretreatment, a volatile metal or metalloid alkyl (10) is introduced into the chamber (13) to form a layer, comprising a mixt of the metal or metalloid and its oxide, on the substrate (14).

ADVANTAGE - Highly adherent deposits, esp of zinc and zinc oxide, can be produced at ambient temp on any substrate, e.g. metals, alloys, ceramics, polymers, composite

materials and glasses, to obtain a conductive, decorative or corrosion or erosion protective surface.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/5

TITLE-TERMS: DEPOSIT OXIDE CONTAIN METAL METALLOID LAYER COLD NITROGEN PLASMA DECOMPOSE METAL METALLOID ALKYL

DERWENT-CLASS: A32 L03 M13

CPI-CODES: A11-C04B1; L02-J01; M13-E01; M13-E02;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0352U; 0379U ; 0421U ; 0659U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 017 ; P0000 Polymer Index [1.2] 017 ; ND07 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; N9999 N7103\*R N7034 N7023 ; N9999 N7136 N7034 N7023 ; B9999 B5425 B5414 B5403 B5276 ; B9999 B5436 B5414 B5403 B5276 ; K9676\*R ; K9552 K9483 ; K9610 K9483 ; K9427 ; K9370

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-120197

①2 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 14.01.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 21.07.95 Bulletin 95/29.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNOLOGIES DE LILLE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Dessaux Odile, Goudmand Pierre,  
Mutel Brigitte et Ben Taleb Abdellah.

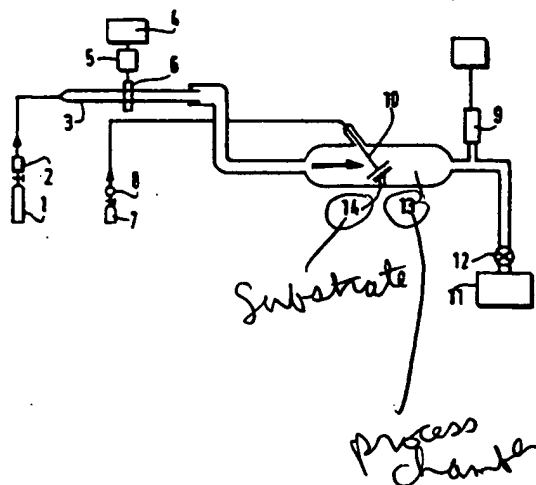
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Bouju, Derambure, Bugnion SA.

⑤4 Procédé pour déposer, à la température ambiante, une couche de métal ou de semi-métal et leur oxyde sur un substrat.

⑤7 Dans le procédé pour déposer sur un substrat (14), une couche de métal ou de semi-métal et de leur oxyde appartenant aux groupes IIb, IIIA, IVa et Va de la classification des éléments, on réalise dans une enceinte (13) un plasma froid différé d'azote constitué essentiellement d'atomes d'azote libres, pour prétraiter ledit substrat.

Après prétraitement dudit substrat (14) par ledit plasma froid différé d'azote, on introduit dans l'enceinte (13) un alkyl volatil dudit métal ou semi-métal (10) de façon à décomposer ledit alkyl et à réaliser sur ledit substrat (14) une couche constituée par un mélange dudit métal ou semi-métal et de leur oxyde.



FR 2 715 168 - A1



La présente invention concerne un procédé pour déposer sur un substrat, à la température ambiante, une couche de métal ou de semi-métal et de leur oxyde appartenant aux groupes IIb, IIIa, IVa et Va, tel que par exemple le zinc.

Pour appliquer une couche de zinc sur un substrat, on connaît actuellement deux méthodes: dépôt physique en phase vapeur et dépôt chimique en phase vapeur.

Dans la première méthode, on vaporise le métal sur un substrat ou on le pulvérise sur un substrat chaud. Dans les deux cas, le substrat doit être plan.

Dans le cas de la vaporisation, la méthode est limitée à des métaux à bas point de fusion et les couches obtenues sont souvent poreuses et présentent une faible adhésion avec le substrat.

Dans le cas de la pulvérisation, il est nécessaire d'utiliser un vide poussé et par conséquent un équipement coûteux.

Dans la seconde méthode, on distingue la méthode thermique et la méthode par laser.

Dans le premier cas, on décompose thermiquement un composé chimique du métal à déposer dès son contact avec le substrat chauffé. Cette méthode est limitée à des substrats supportant une température élevée.

Dans le deuxième cas, un faisceau laser est focalisé sur une petite surface du substrat. Le composé métallique est décomposé au voisinage du point de focalisation du faisceau laser. Cette méthode exige un appareillage coûteux et met en oeuvre des températures élevées qui risquent de dégrader le substrat. De plus, cette méthode est limitée aux dépôts de petites surfaces.

Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients des méthodes connues, en

proposant un procédé qui permet d réaliser des dépôts, à température ambiante, très adhérents, sur tous substrats.

L'invention vise ainsi un procédé pour  
5 déposer sur un substrat, une couche de métal ou de semi-métal et de leur oxyde appartenant aux groupes IIb, IIIa, IVa et Va de la classification des éléments, dans lequel on réalise dans une enceinte dans laquelle se trouve ledit substrat un plasma froid différé  
10 d'azote constitué essentiellement d'atomes d'azote libres, pour prétraiter ledit substrat.

Suivant l'invention, ce procédé est caractérisé en ce qu'après prétraitement dudit substrat par ledit plasma froid différé d'azote, on introduit  
15 dans l'enceinte un alkyl volatil dudit métal ou semi-métal de façon à décomposer ledit alkyl et à réaliser sur ledit substrat une couche constituée par un mélange dudit métal ou semi-métal et de leur oxyde.

Le procédé pour former le plasma différé  
20 d'azote a été décrit notamment dans le brevet français n° 2 616 088.

Contrairement aux plasmas obtenus par un procédé différent, le procédé ci-dessus permet de réaliser dans une zone éloignée de la zone de décharge,  
25 un plasma constitué essentiellement par des atomes d'azote libres.

Un tel plasma n'échauffe pratiquement pas le substrat. Dans le procédé décrit dans le brevet français ci-dessus, le plasma d'azote a pour effet de  
30 traiter la surface du substrat pour la rendre adhérente vis-à-vis du revêtement appliqué ultérieurement.

Dans le cas du procédé conforme à la présente invention, l'alkyl du métal ou semi-métal volatil introduit dans l'enceinte est décomposé en métal ou  
35 semi-métal et composé organique. Le métal ou semi-métal ainsi formé se dépose sur le substrat. Le dépôt peut être effectué sur des métaux, des alliages, des

céramiques, des polymères, des matériaux composites ou des verres, pour obtenir des surfaces conductrices ou pour obtenir un revêtement décoratif ou de protection contre la corrosion ou l'abrasion.

5 Selon une version préférée de l'invention, ledit alkyl volatil est choisi parmi les composés suivants:

Groupe:

10 IIb:  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2, \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{Cd}(\text{CH}_3)_2, \text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$   
IIIa:  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3, \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{Ga}(\text{CH}_3)_3, \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$   
IVa:  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4, \text{Sn}(\text{CH}_3)_4, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4, \text{Pb}(\text{CH}_3)_4$   
Va:  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3, \text{Bi}(\text{CH}_3)_3$

15 Parmi ces composés, ceux du zinc sont préférés, étant donné que les revêtements de zinc ont une grande importance industrielle.

20 Dans le cas d'un dépôt de zinc, on a constaté en particulier que le dépôt de zinc sur la paroi de l'enceinte de traitement ne désactivait pas le plasma froid différé d'azote, contrairement à ce que l'on observe lorsqu'on utilise un composé d'un métal de transition tel que le nickel.

25 Le plasma est de préférence produit à partir d'azote pur ou pratiquement pur, c'est-à-dire pouvant contenir des traces d'impuretés telles que l'oxygène ou la vapeur d'eau.

De préférence également, ledit prétraitement par plasma froid différé d'azote est réalisé pendant une durée comprise entre une et dix minutes.

30 Ce prétraitement a pour effet de nettoyer et rendre la surface du substrat très adhérente vis-à-vis de la couche de métal appliquée à la suite de ce traitement.

35 De préférence également, après arrêt de l'introduction de l'alkyl volatil de métal ou de semi-métal dans l'enceinte, le plasma froid différé d'azote est maintenu pendant une durée suffisante pour éliminer toute trace dudit alkyl dans l'enceinte.

D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront encore dans la description ci-après.

5 Aux dessins annexés donnés à titre d'exemples non limitatifs:

- la figure 1 est un schéma du dispositif pour la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention;

10 - la figure 2 est un schéma en coupe partielle de l'enceinte de traitement, montrant l'injecteur du composé alkyl volatil de métal ou de semi-métal et le substrat devant recevoir la couche de métal ou de semi-métal et de leur oxyde.

15 - la figure 3 est une vue en plan de l'extrémité de l'injecteur;

- la figure 4 est une vue en perspective de l'injecteur;

- la figure 5 est un spectre Auger du zinc et de son oxyde obtenus par le procédé.

20 Les références numériques indiquées sur les figures désignent les parties ci-après du dispositif:

- 1) bouteille d'azote qualité U
- 2) débitmètre massique de régulation de l'azote
- 3) tube à décharge (quartz)
- 25 4) alimentation du magnétron
- 5) magnétron
- 6) coupleur multimode
- 7) bouteille de diéthyl zinc
- 8) vanne micrométrique de réglage
- 30 9) jauge Pirani et son boîtier de contrôle
- 10) injecteur de l'alkyl volatil de métal ou de semi-  
métal
- 11) pompe à palettes
- 12) robinet
- 35 13) enceinte de traitement
- 14) substrat à traiter

Le plasma de décharge est produit par un générateur micro-onde 4 et 5 (2450 MHz) couplé à un coupleur multimode 6 monté sur guide d'ondes RG 112/U, commercialisé par la Société SAIREM, permettant l'obtention de décharge dans l'azote dans une large gamme de pression ( $10^{-1}$ -1000 hPa) et avec un couplage  $\frac{P_{\text{transmis}}}{P_{\text{incident}}}$  compris entre 95 et 100%.

Le plasma de décharge, produit dans un tube de quartz 3 de 30mm de diamètre intérieur, est détendu dans un réacteur en pyrex de 5,2 l (diamètre intérieur 105mm) 13 par l'intermédiaire d'une pompe à palettes de débit nominal 35 m<sup>3</sup>/h 11.

Le gaz plasmagène utilisé est de l'azote de qualité U (Air Liquide).

Le précurseur est du diéthyl zinc (DEZ).

Le DEZ est introduit dans le plasma froid différé d'azote (PFDA) formé dans l'enceinte 13 par l'intermédiaire d'un injecteur 10 incliné à 45° par rapport au flux du plasma (voir figure 2), l'injection se faisant dans le sens du flux. L'injecteur 10 est constitué par un tube de 8mm de diamètre interne, enroulé en une spirale de 7,5cm de diamètre et percé de neuf orifices 15 de 2mm de diamètre espacés de 3cm (voir figures 3 et 4).

Les pressions sont mesurées par l'intermédiaire d'une jauge de Pirani. Le débit d'azote (qualité U Air Liquide) est régulé et contrôlé par l'intermédiaire d'un débitmètre massique.

Le débit du DEZ est régulé par une vanne micrométrique.

Les échantillons 14 sur lesquels doit être effectué un dépôt de zinc sont placés dans le réacteur 13 parallèlement à la spirale de l'injecteur 10 et à une distance comprise entre 1 et 3 cm de celui-ci (voir figure 2).

La taille du réacteur et de l'injecteur permet de traiter plusieurs échantillons simultanément. On effectue un vide d'environ  $10^{-1}$  hPa dans l'installation à l'aide du dispositif de pompage. On admet ensuite l'azote (qualité U Air Liquide) sous une pression de 4 hPa avec un débit de 13,8 Nl/min. Puis la décharge est amorcée avec une puissance micro-onde incidente de 400 W. Le coupleur est réglé de manière à obtenir un couplage de 100%. Dès l'amorçage de la décharge, une luminescence jaune, caractéristique de la recombinaison des atomes d'azote s'étend dans la chambre réactionnelle et en aval de celle-ci jusqu'à la pompe.

Les échantillons sont soumis au PFDA durant 1 à 5 minutes. Ce pré-traitement a pour objectif le nettoyage des pièces à traiter et l'augmentation de leur adhésivité lorsqu'il s'agit de matériaux polymères.

Puis, le DEZ est injecté. Dès l'arrivée de ce gaz dans le réacteur 13, la luminescence jaune ( $S_1$ ) caractéristique du PFDA disparaît en aval de l'injecteur, laissant place à une luminescence bleue ( $S_2$ ). Le débit de DEZ est contrôlé par la géométrie de la réaction chimiluminescente PFDA-DEZ. Les conditions nécessaires pour obtenir un dépôt métallique gris bleu correspondent à la présence de la luminescence bleue en forme de flamme au centre de laquelle sont noyés les échantillons à traiter. Pour un débit d'azote de 13,8 Nl/min, de telles conditions correspondent à une pression partielle de DEZ de 0,1 hPa. Dès l'injection de DEZ, l'apparition d'un dépôt métallique de couleur gris bleu peut être observé sur l'échantillon, ainsi que sur les parois du réacteur; mais ce dernier ne désactive pas le gaz plasmagène.

Pour stopper le dépôt, on coupe l'alimentation DEZ. Il est important d'arrêter rapidement cette injection, la présence d'un défaut de



DEZ par rapport à l'azote conduisant à l'apparition d'un dépôt poudreux au-dessus du dépôt métallique.

Dans le souci d'éliminer toute trace de DEZ dans le réacteur 13 avant sa remise à l'air, le réacteur est nettoyé par le PFDA durant 5 minutes après le dépôt.

On donne ci-après quelques exemples de dépôts de zinc obtenus sur divers substrats.

1. Dépôt sur aluminium (injection de DEZ

durant 5 min)

. disque de 5 cm<sup>2</sup>, traité 5 min par PFDA pour nettoyage

Etat du substrat avant dépôt

. présence d'agents contaminants (N, C, P, Na) sur une épaisseur de 14 Å

. présence d'une couche d'oxyde (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 40 Å d'épaisseur

Analyse du dépôt après une remise à l'air de 10 min

En dessous d'une couche de contamination de 5 Å dans laquelle on détecte outre le Zn métallique et ZnO, la présence de C et de N, on obtient une couche homogène d'un mélange de Zn et de ZnO (dans les proportions respectives de 35% et 65%) ayant une épaisseur de 70 Å et ne présentant pas de traces d'agents contaminants (C et N). Il convient de noter que les agents contaminants fixés à la surface du substrat avant le dépôt ne se retrouvent pas à l'interface dépôt-substrat.

La figure 5 montre à titre d'exemple le spectre Auger d'une couche de zinc et de son oxyde déposée selon le procédé selon l'invention.

Les pics A et B caractérisent respectivement la présence de Zn et de ZnO.

2. Dépôt sur polypropylène (injection de DEZ durant 5 min)

- . disque de 5 cm<sup>2</sup>, traité par PFDA pour nettoyage et augmentation de l'adhésivité.

Etat du substrat avant dépôt

- 5 . traces d'agents contaminants tels que Na, S et O
- . taux d'azote greffé trois fois plus important que sur Al.

10 Analyse du dépôt après une remise à l'air de 10 min.

En dessous d'une couche de contamination dans laquelle on détecte la présence de C et de N, on obtient un dépôt non homogène composé de 3 couches successives, d'épaisseur totale égale à 70 Å, à savoir:

- 15 - dans la première couche [Zn]<[ZnO]  
(concentration de Zn inférieure à celle de ZnO)
- dans la deuxième couche [Zn]>[ZnO] (concentration  
60 % 40 %  
de Zn supérieure à celle de ZnO)
- 20 - dans la troisième couche [Zn]<[ZnO] (concentration  
de Zn inférieure à celle de ZnO).

On note l'absence d'agents contaminants dans chacune de ces couches. Il convient de remarquer que l'azote greffé à la surface du polypropylène lors de son traitement par PFDA est toujours présent à l'interface, alors que les agents contaminants (Na et S) ont disparu.

Le dépôt obtenu sur le polypropylène est conducteur: résistance égale à 2000 Ω.

### 30 3. Dépôt sur acier inoxydable

Un dépôt adhérent de Zn/ZnO a été obtenu sur acier inox Z7 CN 18-09 (C = 0,07%, Cr = 18%, Ni = 9%). Ce dépôt n'a pas été analysé.

35 Conformément au procédé selon l'invention, un dépôt de zinc a été réalisé à température ambiante sur divers substrats.

La formation d Zn métal est obtenue par rupture de la liaison entre le Zn et les radicaux alkyles du DEZ sous l'action des espèces actives du PFDA.

5 L'homogénéité du dépôt dépend de la nature du substrat. Les agents contaminant la surface du substrat ont été dans tous les cas éliminés.

10 Dans les conditions opératoires des exemples cités ci-dessus, le pourcentage maximum de Zn métallique par rapport à l'oxyde de zinc est de 35% pour un substrat aluminium, et de 60% pour le substrat polypropylène.

15 Pour une injection de DEZ durant 5 min, l'épaisseur du dépôt obtenu ne dépend pas du substrat et est de l'ordre de 70 Å.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux exemples que l'on vient de décrire.

20 Ainsi les exemples relatifs aux dépôts de zinc peuvent s'appliquer à tous les métaux des groupes IIb, IIIa, IVa et Va.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour déposer sur un substrat (14),  
une couche de métal ou de semi-métal et de leur oxyde  
5 appartenant aux groupes IIb, IIIa, IVa et Va de la  
classification des éléments, dans lequel on réalise  
dans une enceinte (13) dans laquelle se trouve ledit  
substrat un plasma froid différé d'azote constitué  
essentiellement d'atomes d'azote libres, pour  
10 prétraiter ledit substrat, caractérisé en ce qu'après  
prétraitement dudit substrat (14) par ledit plasma  
froid différé d'azote, on introduit dans l'enceinte  
(13) un alkyl volatil dudit métal ou semi-métal (10) de  
façon à décomposer ledit alkyl et à réaliser sur ledit  
15 substrat (14) une couche constituée par un mélange  
dudit métal ou semi-métal et de leur oxyde.

2. Procédé conforme à la revendication 1,  
caractérisé en ce que ledit alkyl volatil est choisi  
parmi les composés suivants:

20 Groupe:

IIb:  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2, \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{Cd}(\text{CH}_3)_2, \text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

IIIa:  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3, \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{Ga}(\text{CH}_3)_3, \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

IVa:  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4, \text{Sn}(\text{CH}_3)_4, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4, \text{Pb}(\text{CH}_3)_4$

Va:  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3, \text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ .

25 3. Procédé conforme à la revendication 1,  
caractérisé en ce que le plasma est produit à partir  
d'azote pur ou pratiquement pur.

4. Procédé conforme à l'une des  
revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le  
30 prétraitement dudit substrat (14) par ledit plasma  
froid différé d'azote est réalisé pendant une durée  
comprise entre une et dix minutes.

5. Procédé conforme à la revendication 4,  
caractérisé en ce qu'après introduction de l'alkyl  
35 volatil de métal ou de semi-métal dans l'enceinte (13),  
le plasma froid différé d'azote est maintenu pendant

une durée suffisante pour éliminer toute trace dudit alkyl dans l'enceinte.

5           6. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'alkyl volatil de métal ou de semi-métal est injecté dans l'enceinte (13) au moyen d'un injecteur (10) incliné de 45° par rapport au sens de la circulation de l'azote dans ladite enceinte.

10           7. Procédé conforme à la revendication 6, caractérisé en ce que l'extrémité de l'injecteur comporte une tubulure en forme de spirale située dans un plan perpendiculaire à l'injecteur, cette tubulure présentant une série d'ouvertures (15) de sortie pour ledit alkyl volatil de métal ou de semi-métal.

15           8. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le substrat (14) est en métal, alliage, céramique, polymère, matériau composite ou verre.

1/3

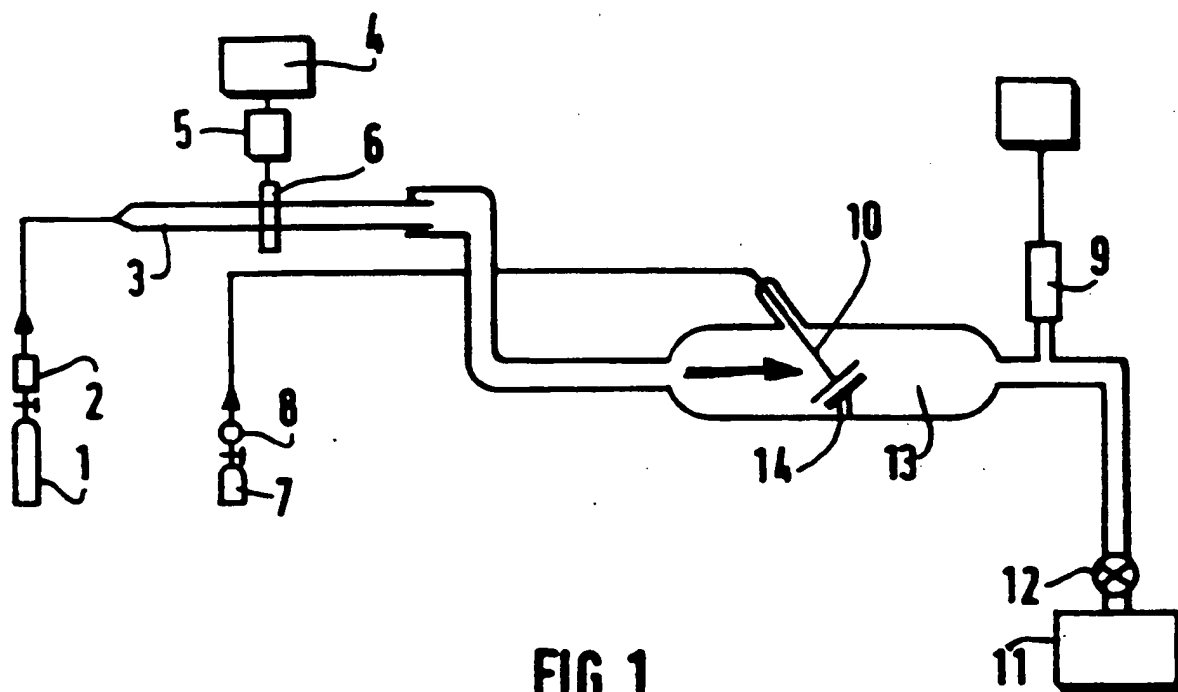


FIG. 1

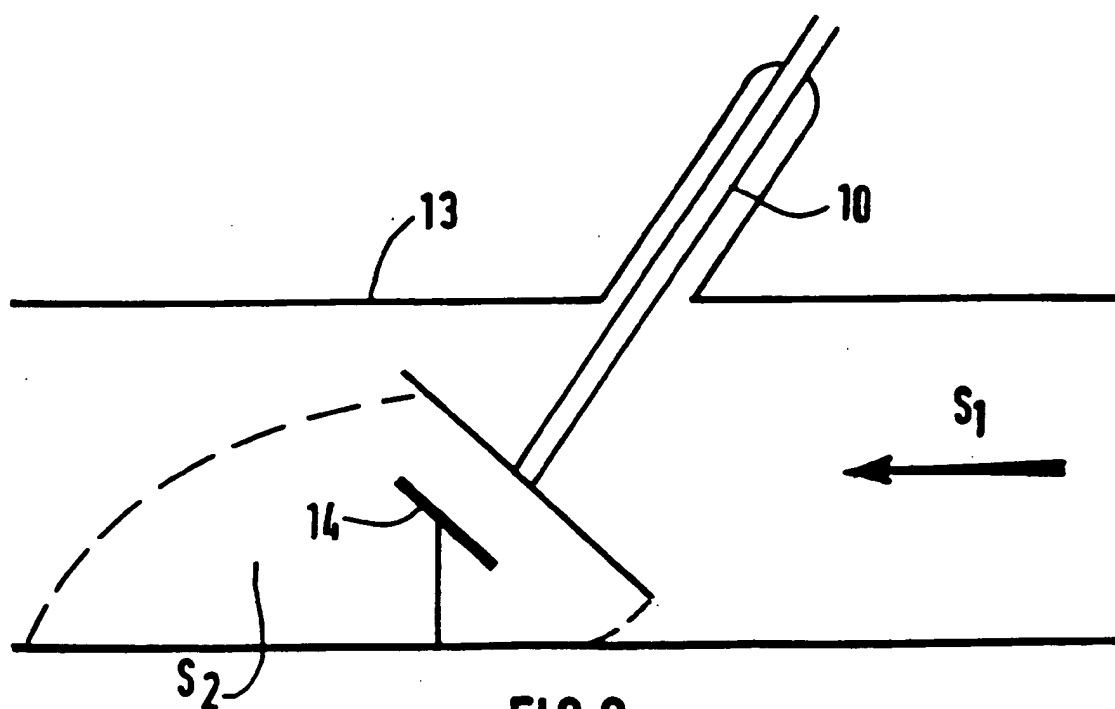


FIG. 2

2/3

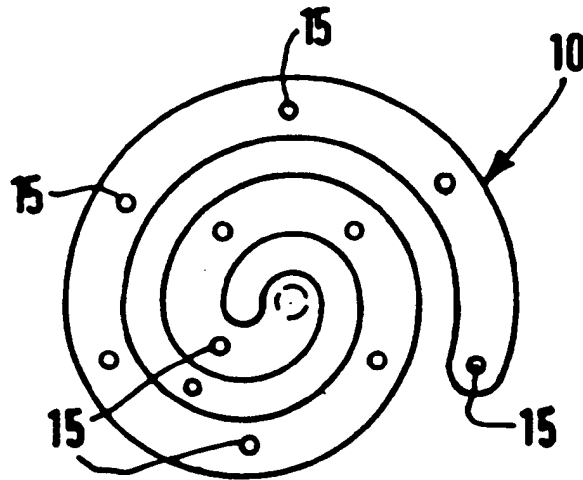


FIG. 3

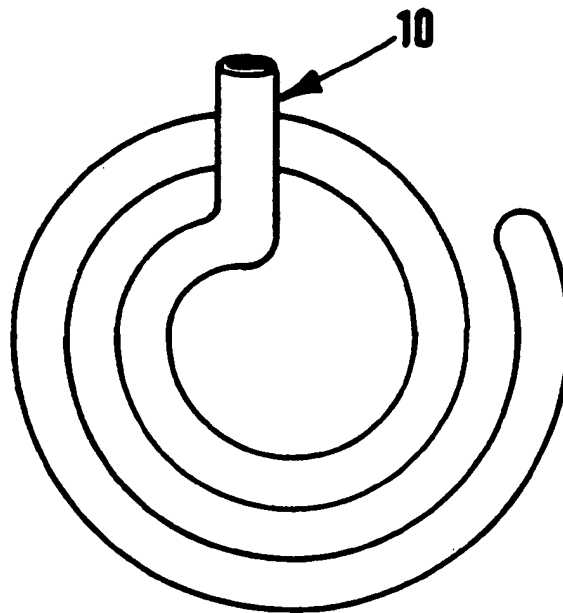


FIG. 4

3/3

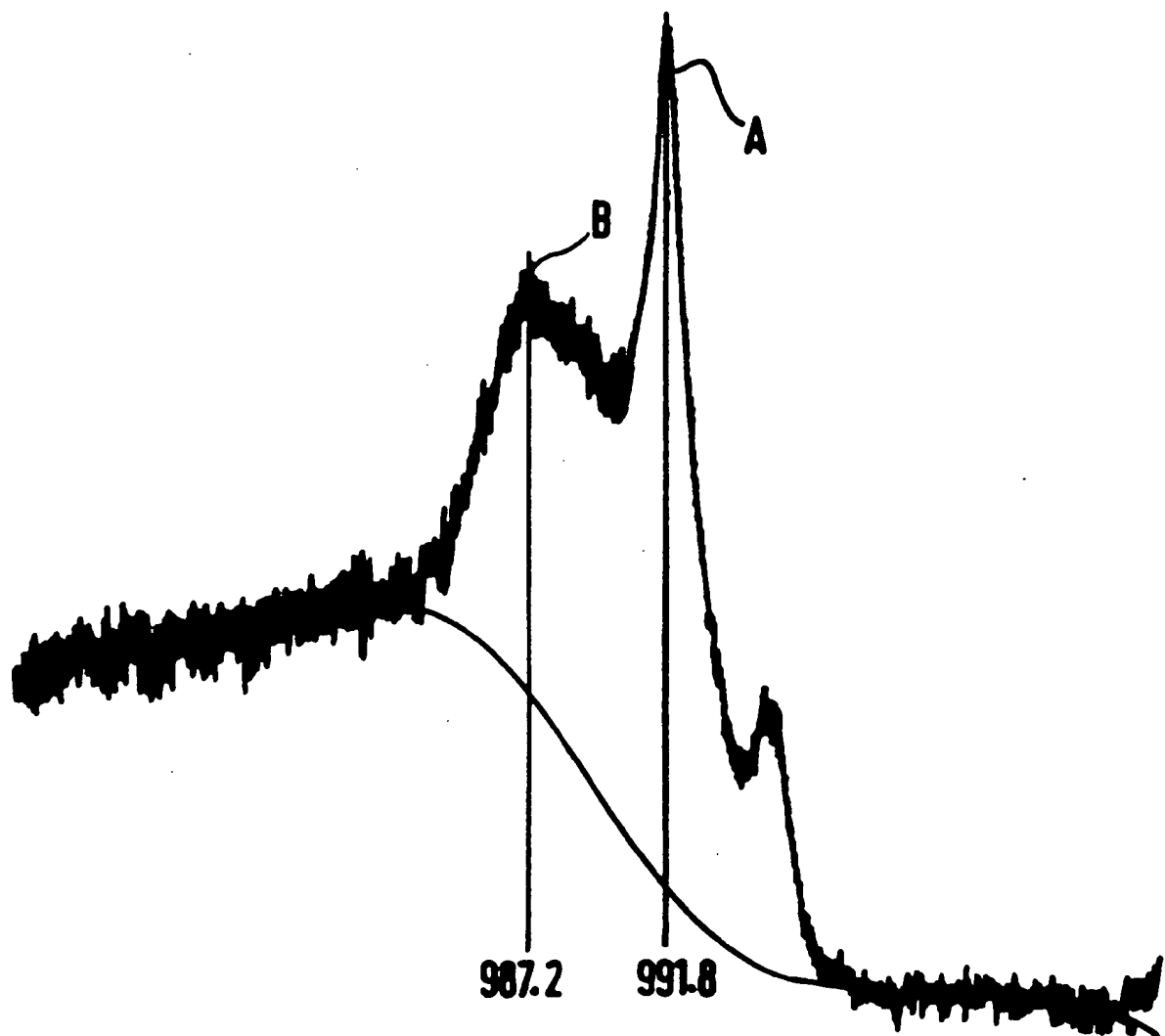


FIG.5



INSTITUT NATIONAL

de la

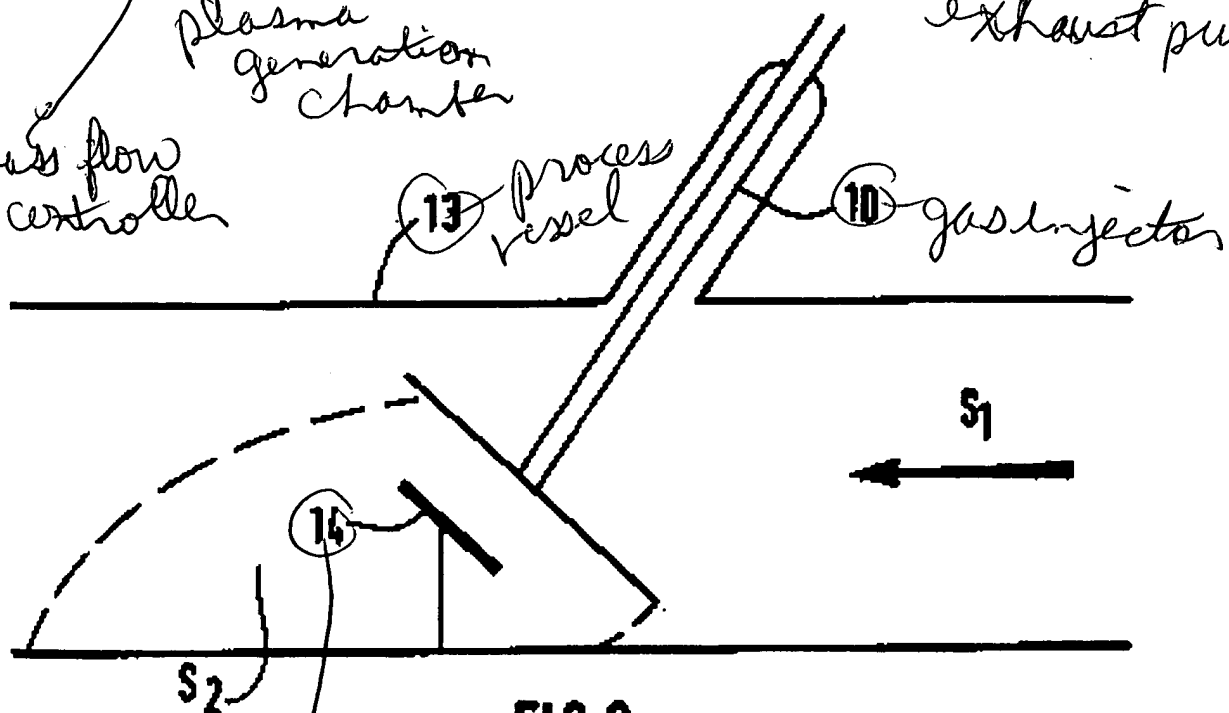
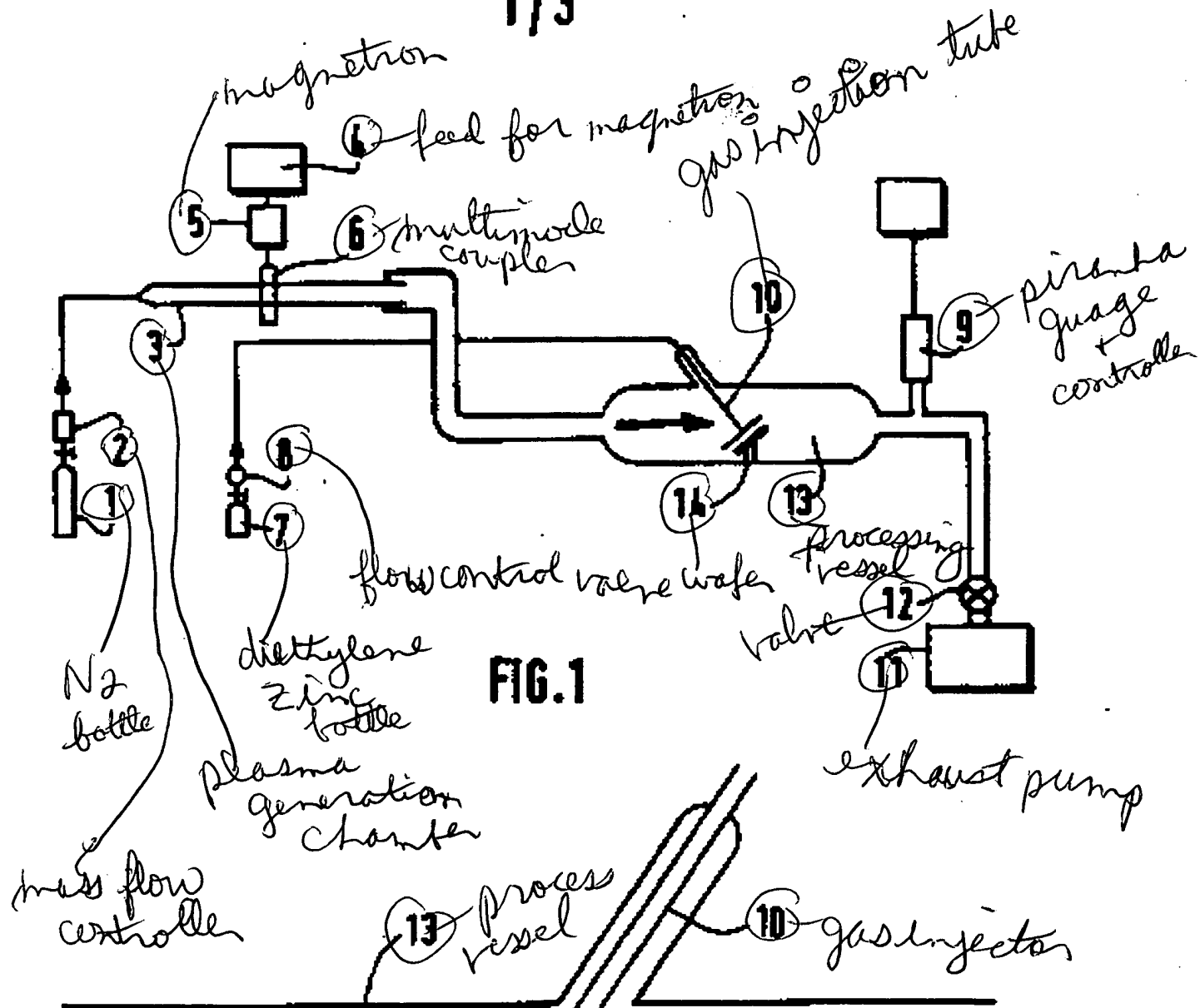
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement  
nationalFA 496723  
FR 9400387

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	GB-A-2 245 600 (PLASMAMETAL INC) 8 Janvier 1992	1-4,8
A	* revendications 1,2 *	5-7
Y	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 1 JAN. 1990, USA, VOL. 67, NR. 1, PAGE(S) 483 - 486, ISSN 0021-8979 Meikle S et al 'Reactions of atomic nitrogen and trimethyl aluminum downstream from a nitrogen microwave plasma'	1-4,8
A	* figure 6 *	5-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 063 (C-406) 26 Février 1987 & JP-A-61 222 534 (ANELVA CORP) 3 Octobre 1986 * abrégé *	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7916, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 79-305148 & JP-A-54 032 184 (TOKYO SHIBAURA ELEC LTD) 9 Mars 1979 * abrégé *	1-8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 8)
		C23C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
28 Septembre 1994		Ekhult, H
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un ou de plusieurs revendications ou arrière-plan technologique général : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant		

1  
EPO FORM 150 01/92 900125

1/3



1026-14-11-12

103-17-18-12-15-16-20-21-24-27

1026-57-58-64-67-69-72-73-75